



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 42 34 786 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 01 B 31/14
C 01 B 31/10
// C 02 F 1/28, B 01 D
53/02

21 Aktenzeichen: P 42 34 786.6
22 Anmeldetag: 15. 10. 92
43 Offenlegungstag: 22. 4. 93

DE 42 34 786 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:

Carbo Consult Gesellschaft für Umwelt- und
Industrietechnik mbH, 4790 Paderborn, DE;
Mid-West Aktivkohle GmbH, 1000 Berlin, DE

72 Erfinder:

Giebelhausen, Jann-Michael, O-1830 Rathenow, DE;
Spieker, Hubertus, 4793 Büren, DE; Geiger, Ottmar
W., 8130 Starnberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung einer hochwertigen Formaktivkohle aus lignozellulosehaltigen Rohstoffen

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochwertigen Formaktivkohle aus lignozellulosehaltigen Rohstoffen, vorzugsweise Holzkohle aus Altholz unterschiedlicher Zusammensetzung nach dem Drehrohrprinzip durch Gas-/Wasserdampfaktivierung. Erfindungsgemäß wird auf eine Korngröße von 100% kleiner 0,04 mm feinstvermahlene Holzkohle mit Melasse als Bindemittel im Verhältnis von 25 bis 60 Masse-% intensiv vermischt, zu Formlingen verpreßt oder extrudiert und anschließend in einem nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Drehrohr-Ofen unter definierten Bedingungen gehärtet, karbonisiert und anaktiviert und in einem nach dem Gleichstromprinzip arbeitenden Drehrohr-Ofen unter ebenfalls erfindungsgemäß definierten Bedingungen aktiviert. Die erhaltene Formaktivkohle besitzt eine sehr hohe Härte und ein ausgeprägt breites Porenspektrum und ist durch ihr gutes Desorptionsvermögen vielseitig einsetzbar, insbesondere zur Lösungsmittelrückgewinnung, zur Wasseraufbereitung und im Bereich der Gas-/Luftreinigung.

DE 42 34 786 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochwertigen Formaktivkohle aus lignozellulosehaltigen Rohstoffen, vorzugsweise Holzkohle aus Altholz unterschiedlicher Zusammensetzung, nach dem Drehrohfenprinzip durch Gas-Wasserdampfaktivierung. Bei der erhaltenen Aktivkohle handelt es sich um eine sehr hochwertige, vielseitig einsetzbare Formkohle.

Sie kommt insbesondere im Bereich der Gas-/Luftreinigung, der Lösungsmittelrückgewinnung und der Wasseraufbereitung zur Anwendung.

Nach der DE-OS 20 52 507 ist ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle aus beim sauren Aufschluß von xylosehaltigem pflanzlichen Material anfallenden Rückständen, wie insbesondere von Rückständen aus zerkleinerten Kokosnußschalen bekannt. Das Ausgangsmaterial wird mittels Zinkchlorid oder Phosphorsäure bei 600°C unter Dampfzusatz chemisch aktiviert. Als zusätzliches Bindemittel werden Kohleeluate, Zuckersirup oder Bitumen, in Trichloräthylen gelöst, eingesetzt. Die so hergestellte Aktivkohle hat zwar eine Oberfläche von bis zu 1500 m²/g, sie enthält aber zu viele Mikroporen und ist für den speziellen Einsatz bei der Lösungsmittelrückgewinnung und der Wasseraufbereitung nicht geeignet. Außerdem ist das Verfahren der chemischen Aktivierung durch den Einsatz der Aktivierungssubstanzen Zinkchlorid oder Phosphorsäure sehr umweltbelastend.

Das DRP 4 30 031 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer aktiven Kohle durch Verkohlen eines Gemisches organischer Stoffe in Gegenwart von Pottasche. Als Rostoff kommt zum Einsatz eine Mischung von Melasse und Trebern, wobei das Verkohlungsprodukt in bekannter Weise mit verdünnter Säure ausgewaschen und nochmals unter Luftabschluß geglüht wird. Die Mischung von Melasse und Trebern wird lediglich verkocht. Eine Gas/Wasserdampf oder chemische Aktivierung findet nicht statt.

Im DRP 81 889 wird die Verwendung von Melasse als Imprägnierungsmittel zur Stabilisierung des Knochengerüsts bei der Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle beschrieben. Gemäß US-PS 26 48 637 werden zur Herstellung einer hochwertigen, kugelförmigen Aktivkohle aus bituminösen Kohlen oder Anthrazitkohle zwei Bindemittel verwendet, eins, das mit dem pulverisierten kohlenstoffhaltigen Material im zerkleinerten trockenen Zustand vermischt wird und das andere, ein klebrig zäher Binder, der der trockenen Mischung zugegeben wird und die einzelnen Partikel miteinander verklebt. Das erste wird in jedem Falle aus der Gruppe, die Holz- und Kohleteerpech einschließt, ausgewählt, und ist das eigentliche Bindemittel. Es ermöglicht die Herausbildung einer harten und abriebfesten Kugelform, wobei das Gemisch aus bituminöser Kohle und Kohle- oder Holzteeerpech karbonisiert und aktiviert wird. Um jedoch zu verhindern, daß die Kugelform durch die plastische Konsistenz von Teer oder Pech beim Verkoken deformiert wird, setzt man zur Formstabilisierung als Bindehilfsmittel einen Kohlehydratbinder, zu dem beispielsweise auch Melasse und Glukose gehören, ein.

Alle diese Verfahren sind sehr aufwendig und nicht umweltfreundlich. Die Verwendung von Aktivierungshilfsmitteln und der Einsatz von Teeren und Pechen als Bindemittel bestätigen das. Es können danach keine Formaktivkohlen mit ausreichender Qualität für viele Bereiche der Gas-/Luftreinigung, der Lösungsmittel-

rückgewinnung und der Wasseraufbereitung gewonnen werden, weil das erforderliche ausgeprägte Porenspektrum nicht realisierbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ohne großen apparativen Aufwand nach einem umweltfreundlichen Verfahren unter Verwendung eines Abfallproduktes eine hochwertige und vielseitig einsetzbare Formaktivkohle herzustellen.

Lignozellulosehaltige Rohstoffe, vorzugsweise Holzkohle aus Altholz unterschiedlicher Zusammensetzung werden erfindungsgemäß auf eine Korngröße von 100% < 0,04 mm feinstvermahlen, mit Melasse als Bindemittel im Verhältnis von 25 bis 60 Masse% intensiv vermischt, zu Formlingen verpreßt oder extrudiert, anschließend in einem nach dem Gegenstromprinzip als Karbonisator arbeitenden Drehrohfen gehärtet, karbonisiert und unter Zugabe von 50 bis 500 kg/h Wasserdampf anaktiviert. Ebenfalls unter Zugabe von Wasserdampf in Mengen von 600 bis 3500 kg/h erfolgt die Aktivierung der karbonisierten Formlinge in einem nach dem Gleichstromprinzip arbeitenden Drehrohfen. Die als Bindemittel verwendete Melasse besteht aus 40 bis 55% Glukose.

Die Formlinge werden im ersten Drittel des Karbonisierungssofens, gerechnet vom Produkteintrag, bei Temperaturen von 100 bis 450°C gehärtet. Der für die anschließende Karbonisierung und Herausbildung einer Porengrundstruktur erforderliche Wasserdampf wird über Düsen im Bereich von 35 bis 40%, 60 bis 65% und 85 bis 90%, bezogen auf die Ofenlänge, vom Produkteintrag an gerechnet, zu gleichen Teilen dosiert.

Die für die Aktivierung benötigte Wasserdampfmenge wird ebenfalls über Düsen im Bereich von 5 bis 10%, 20 bis 25%, 35 bis 40%, 50 bis 60% und 70 bis 80%, bezogen auf die Ofenlänge, vom Produkteintrag an gerechnet, zu gleichen Teilen in den Aktivierungssofen dosiert.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren resultiert eine Formaktivkohle sehr hoher Härte mit einem ausgeprägt breiten Porenspektrum. Ihre Herstellung erfolgt ohne Zugabe eines Aktivierungshilfsmittels. Das verwendete Bindemittel Melasse ist umweltfreundlich, da es keine humantoxischen oder ökotoxischen Bestandteile wie beispielsweise die Bindemittel Teer oder Pech enthält. Die Formaktivkohle besitzt ein sehr gutes Desorptionsvermögen und ist damit vielseitig einsetzbar, insbesondere zur Lösungsmittelrückgewinnung. Sie ist beständig gegenüber Laugen, Säuren und organischen Substanzen. Von besonderem Vorteil ist es, daß auf der Basis des Abfallproduktes Altholz, das üblicherweise über Deponie oder durch Verbrennung entsorgt wird, ein ausgezeichnete Wertstoff, der auch für Umweltschutzmaßnahmen einsetzbar ist, ohne großen apparativen Aufwand hergestellt werden kann. Die erfindungsgemäß hergestellte Formaktivkohle ist mit extrem niedrigen Verlusten durch Abrieb mehrfach regenerierbar. Die Erfindung wird anhand folgender Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Holzkohle, hergestellt durch Verkoken von Altholz, ist durch folgende Qualitätsparameter gekennzeichnet:

Wassergehalt:	3,8%
Aschegehalt:	4,1%
C _{fix} -Gehalt:	84,6%
flüchtige Bestandteile:	11,3%
Körnung:	20—80 mm

Wassergehalt:	2,1%
Aschegehalt:	3,8%
C _{fix} -Gehalt:	82,6%
flüchtige Bestandteile:	13,6%
Körnung:	20—80 mm

Die Holzkohle wird auf eine Korngröße von 100% kleiner 0,04 mm feinstvermahlen und mit Melasse, deren Glukoseanteil 48% beträgt, im Verhältnis von 60% zu 40% vermischt, intensiv homogenisiert und unter Zugabe eines Gleitmittels zu Formlingen mit einem Durchmesser von 3,5—4,0 mm extrudiert. Die Rohformlinge werden anschließend in einem Drehrohrföfen, der nach dem Gegenstromprinzip arbeitet, dosiert. Im ersten Drittel des Ofens erfolgt die Härtung der Formlinge bei 380°C. Zur Einstellung optimaler Karbonisierungsbedingungen und Herausbildung einer Porengrundstruktur werden im Bereich von 35%, 60% und 85%, bezogen auf die Ofengesamtlänge, gerechnet vom Produkteintritt, jeweils 120 kg/h Wasserdampf zudosiert und die Formlinge bei einer Temperatur von 680°C karbonisiert und anaktiviert.

Die Aktivierung der karbonisierten Formlinge erfolgt bei 960°C in einem Gleichstrom-Drehrohrföfen unter Zugabe von insgesamt 2800 kg/h Wasserdampf und mittels Erdgas als Aktivierungsgas. Die Wasserdampfmenge wird in Abhängigkeit vom optimalen Aktivierungsverlauf wie folgt zugeführt:

- 560 kg/h (20% der Gesamtmenge) im Bereich von 5%, bezogen auf die Ofenlänge,
- 560 kg/h (20% der Gesamtmenge) im Bereich von 20%, bezogen auf die Ofenlänge,
- 560 kg/h (20% der Gesamtmenge) im Bereich von 35%, bezogen auf die Ofenlänge,
- 560 kg/h (20% der Gesamtmenge) im Bereich von 60%, bezogen auf die Ofenlänge,
- 560 kg/h (20% der Gesamtmenge) im Bereich von 80%, bezogen auf die Ofenlänge.

Die erfindungsgemäß hergestellte Formaktivkohle zeichnet sich durch herausragende Adsorptions-/Desorptionseigenschaften aus und ist mehrfach regenerierbar. Sie ist im Bereich der Gas-/Luftreinigung, Lösungsmittelrückgewinnung und Wasseraufbereitung einsetzbar. Die Formaktivkohle ist durch folgende Qualitätsparameter gekennzeichnet:

Rüttelgewicht:	410 g/l
Aschegehalt:	5,5%
Jodzahl:	1350 mg/g
BET-Oberfläche:	1410 m ² /g
Benzolbeladung in Luft bei 20°C	
0,9:	52,4%
0,1:	46,3%
0,01:	42,1%
Abriebhärte:	100%
Korndurchmesser:	ca. 4 mm

Beispiel 2

Als Ausgangsprodukt für die erfindungsgemäße Herstellung hochwertiger Formaktivkohle dient Holzkohle auf Basis von Altholz aus der Altholzaufbereitung mit folgender Qualitätsspezifikation:

Aus der auf eine Korngröße von 100% kleiner 0,04 mm feinstvermahlender Holzkohle wird unter Zugabe von Melasse als Bindemittel in einer Misch-Knetmaschine eine homogenisierte und verformbare Masse hergestellt. Das Mischungsverhältnis Holzkohle zu Melasse beträgt 57% zu 43%. Die Melasse ist durch einen Glukoseanteil von 50% gekennzeichnet.

Anschließend werden aus der homogenen Masse Formlinge mit einem Durchmesser von 1,6 mm durch eine Lochplatte extrudiert und diese in einem nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Drehrohrföfen dosiert.

Im ersten Drittel des Ofens erfolgt eine Härtung der Formlinge bei 250°C. Im zweiten und dritten Drittel des Ofens werden die Formlinge bei 580°C karbonisiert und durch Zugabe von jeweils 50 kg/h Wasserdampf im Bereich von 35%, 60% und 85%, bezogen auf die Gesamtofenlänge, gerechnet vom Produkteintritt, bereits anaktiviert.

Die Aktivierung erfolgt bei 940°C in einem nach dem Gleichstromprinzip arbeitenden Drehrohrföfen unter Zugabe von 3200 kg/h Wasserdampf. Als Aktivierungsgas wird Erdgas verwendet und zusätzlich Sekundärluft in den Ofen zugeführt.

Die Dampfzufuhr durch den Ofenmantel erfolgt über Dampfdüsen in einer Entfernung von

- * 10% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,
- * 25% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,
- * 40% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,
- * 60% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,
- * 80% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,

zu jeweils 640 kg/h.

Die erfindungsgemäß hergestellte Formaktivkohle eignet sich besonders als Atemschutzkohle und für die Benzindampfadsorption im Kraftfahrzeugfilter. Die Formaktivkohle ist durch folgende Qualitätsparameter gekennzeichnet:

Rüttelgewicht:	370 g/l
Aschegehalt:	8,2%
Jodzahl:	1350 mg/g
Methylenblauadsorption:	28 ml
BET-Oberfläche:	1430 m ² /g
Benzolbeladung in Luft bei 20°C	
0,9:	53,9 Gew.-%
0,1:	47,2 Gew.-%
0,01:	39,1 Gew.-%
Abriebhärte:	92%
Korndurchmesser:	ca. 1,6 mm

Beispiel 3

Für die erfindungsgemäße Herstellung von hochwertiger Formaktivkohle wird Holzkohle, hergestellt durch

Verkokung von Altholzschnitzel, mit folgender Qualität
verwendet:

Wassergehalt:	2,8%	
Aschegehalt:	4,0%	5
C _{fix} -Gehalt:	86,8%	
flüchtige Bestandteile:	9,2%	
Körnung:	20—80 mm	10

Die Holzkohle wird auf eine Korngröße von 100% kleiner 0,04 mm feinstvermahlen und mit Melasse, deren Glukosegehalt 50% beträgt, im Verhältnis von 65 Teile Holzkohle und 35 Teile Melasse zu einer homogenen, verformbaren Masse in einer Misch-Knetmaschine intensiv vermischt. Die aus dieser Masse mit einem zweiwelligen, gleichläufigen Schneckenextruder hergestellten Formlinge sind ca. 3 mm im Durchmesser und 8—12 mm lang. Sie werden in einem Gegenstrom-Drehrohrofen in der Ofeneingangszone bei 320°C gehärtet, und unter Zugabe von 240 kg/h Wasserdampf bei 600°C karbonisiert und zur Herausbildung einer Porengrundstruktur anaktiviert.

Die Wasserdampfdosierung erfolgt über den Ofenmantel im Bereich von 40%, 65% und 90%, bezogen auf die Ofenlänge, vom Produkteintrag an gerechnet, zu jeweils 80 kg/h.

Die Aktivierung der karbonisierten Formlinge in einem Gleichstrom-Drehrohrofen bei 920°C schließt sich an. In dem mit Erdgas beheizten Drehrohrofen, der zusätzlich mit Sekundärlüfter ausgerüstet ist, werden insgesamt 1200 kg/h Wasserdampf über den Ofenmantel dosiert. Dabei werden über Dampfdüsen jeweils 240 kg/h Wasserdampf im Bereich von

- * 8% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,
- * 23% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,
- * 38% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,
- * 55% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge,
- * 75% vom Ofeneintrag bezogen auf die Ofenlänge.

zugegeben.

Nach dem Abkühlen und Absieben besitzt die erfindungsgemäß hergestellte Formaktivkohle folgende Qualitätswerte:

Rüttelgewicht:	430 g/l	
Aschegehalt:	4,6%	
Jodzahl:	1150 mg/g	
Methylenblauadsorption:	21,6 ml	55
BET-Oberfläche:	1230 m ² /g	
Benzolbeladung in Luft bei 20°C		
0,9:	46 Gew.-%	
0,1:	40 Gew.-%	60
0,01:	28 Gew.-%	
Abriebhärte:	98%	
Körnung:	ca. 3 mm	65

Diese Formaktivkohle kann vorzugsweise für die Gas-/Luftreinigung im Festbettfilter und zur Wasserreinigung eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer hochwertigen Formaktivkohle aus lignozellulosehaltigen Rohstoffen, vorzugsweise Holzkohle aus Altholz unterschiedlicher Zusammensetzung, nach dem Drehrohrofenprinzip durch Gas-/Wasserdampfaktivierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die auf eine Korngröße von 100% kleiner 0,04 mm feinstvermahlene Holzkohle mit Melasse als Bindemittel im Verhältnis von 25 bis 60 Masse% intensiv vermischt, zu Formlingen verpreßt oder extrudiert, anschließend in einem nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Drehrohrofen gehärtet und unter Zugabe von 50 bis 500 kg/h Wasserdampf karbonisiert und ebenfalls unter Zugabe von Wasserdampf in Mengen von 600 bis 3500 kg/h, in einem nach dem Gleichstromprinzip arbeitenden Drehrohrofen aktiviert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Melasse aus 40 bis 55% Glukose besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung im ersten Drittel des Drehrohrofens nach dem Produkteintrag bei Temperaturen von 100 bis 450°C durchgeführt wird und der für die Karbonisierung und Herausbildung einer Porengrundstruktur erforderliche Wasserdampf über Düsen im Bereich von 35 bis 40%, 60 bis 65% und 85 bis 90%, bezogen auf die Ofenlänge, vom Produkteintrag an gerechnet, zu gleichen Teilen dosiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Aktivierung benötigte Wasserdampf ebenfalls über Düsen im Bereich von 5 bis 10%, 20 bis 25%, 35 bis 40%, 50 bis 60% und 70 bis 80%, bezogen auf die Ofenlänge, vom Produkteintrag an gerechnet, zu gleichen Teilen dosiert wird.